

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 1 142 830 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int. Cl. 7: C01B 13/34, C01G 25/02,  
C01G 23/07, C01F 7/30

(21) Anmeldenummer: 00107237.0

(22) Anmeldetag: 03.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Degussa AG  
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:  
• Gutsch, Andreas, Dr.  
63691 Ranstadt (DE)

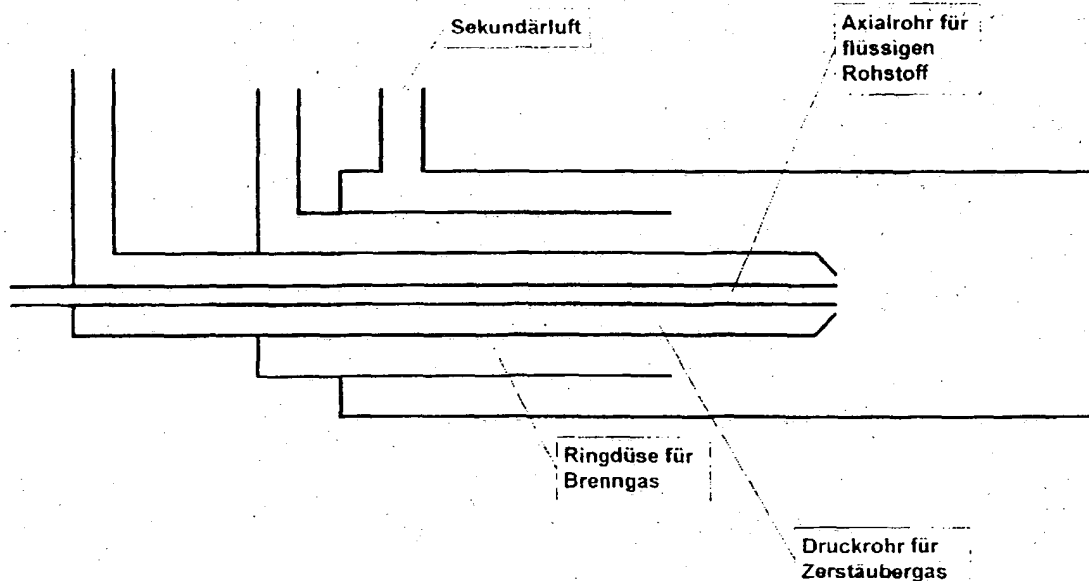
- Hennig, Thomas, Dr.  
63571 Gelnhausen (DE)
- Katusic, Stipan  
65779 Kelkheim (DE)
- Krämer, Michael  
63477 Maintal (DE)
- Michael, Günther, Dr.  
63791 Karlstein (DE)
- Varga, Goeffrey J.  
63579 Freigericht (DE)

(54) Nanoskalige pyrogene Oxide, Verfahren zur deren Herstellung und die Verwendung dieser Oxide

(57) Nanoskalige pyrogene Oxide und/oder Mischoxide mit einer BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g und einem Chloridgehalt von weniger als 0,05 Gew.-% werden hergestellt, in dem man metallorganische

und/oder metalloorganische Stoffe bei Temperaturen oberhalb 200 °C in die Oxide umwandelt.

Die Oxide können als Poliermittel in der Elektronikindustrie (CMP) eingesetzt werden.



Figur 2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft nanoskalige pyrogen hergestellte Oxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

[0002] Es ist bekannt, pyrogene Oxide durch Flammenhydrolyse von verdampfbaren Metallchloriden, beziehungsweise aus Metalloidchloriden zu erzeugen (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 44 (1982)).

[0003] Diese derartig hergestellten Produkte haben den Nachteil, dass sie, besonders bei basischen Oxiden, hohe Chloridgehalte aufweisen, weil sie nur sehr unvollständig entsäuert werden können. Dabei sind folgende Chloridgehalte bei verschiedenen Oxiden typisch: Titandioxid: ca. 3000 ppm, Aluminiumoxid: ca. 5000 ppm und Zirkonoxid: ca. 6000 ppm.

[0004] Eine stärkere Temperaturerhöhung während der Entsäuerung ist nicht möglich, weil dies eine zu starke thermische Belastung darstellen und zu einem unerwünschten Oberflächenverlust führen würde.

[0005] Andererseits ist es wünschenswert, dass das Chlorid weitestgehend entfernt wird, weil dieser Restgehalt an Chlorid zu Korrosionsproblemen bei der Anwendung der Oxide führt.

[0006] Ferner hat das bekannte Verfahren zur Herstellung der pyrogenen Oxide den Nachteil, dass zum Beispiel beim Aluminiumchlorid oder beim Zirkontetrachlorid sehr hohe Verdampfungstemperaturen angewendet werden müssen, um die Ausgangsstoffe in die Gasphase überführen zu können. Diese Verdampfungsbedingungen stellen an die Materialien der Produktionsanlagen äußerst hohe und damit sehr kostenintensive Ansprüche.

[0007] Es besteht somit die Aufgabe, nanoskalige, pyrogene Oxide mit einem geringen Chloridgehalt und einer BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g herzustellen, wobei diese Nachteile nicht auftreten.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind nanoskalige pyrogen hergestellte Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g und einen Gesamtchloridgehalt von weniger als 0,05 %, vorzugsweise weniger als 0,02 Gew.-%, aufweisen.

[0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der nanoskaligen pyrogen hergestellten Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man metallorganische und/oder metalloidorganische Stoffe, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, gegebenenfalls in einer Flamme, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in die Oxide umwandelt.

[0010] Die Edukte können metalloid- und/oder metallorganische Reinstoffe oder beliebige Mischungen derselben darstellen oder als Lösungen in organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ist schematisch in Figur 1 dargestellt.

[0012] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können zum Beispieldie folgenden Oxide hergestellt werden:

Pyrogen hergestelltes Zirkonoxid mit einem Chlorid-Gehalt von weniger als 0,05 Gew.-%.

Pyrogen hergestelltes amorphes Aluminiumoxid.

Pyrogen hergestelltes alpha Aluminiumoxid.

Pyrogen hergestelltes Titandioxid mit Rutil-Struktur.

[0013] Geeignete metallorganische und/oder metalloidorganische Verbindungen können in flüssiger Form als sehr fein verteiltes Spray einem Hochtemperatur-Reaktionsraum zugeführt werden, wobei in dem Hochtemperatur-Reaktionsraum, der vorzugsweise als geschlossenes Strömungsrohr ausgebildet ist, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C die Partikelbildung erfolgen kann, wobei als Trägergas dem Hochtemperatur-Reaktionsraum inerte oder reaktive Gase zusätzlich zugeführt werden können und die Gewinnung der Pulver durch bekannte Methoden der Gas-Feststofftrennung mittels Filter, Zyklon, Wäscher oder anderen geeigneten Abscheidern erfolgen kann.

[0014] Hierzu können Lösungen von metallorganischen und/oder metalloid-organischen Stoffen (Precursor) in organischen Lösungsmitteln oder auch die reinen Stoffe (Precursor), gegebenenfalls in einer Flamme, bei höheren Temperaturen, gegebenenfalls oberhalb 200 °C, zu den Oxiden umgewandelt werden.

[0015] Als Precursor können Verbindungen des Typs MeR eingesetzt werden, wobei R einen organischen Rest, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, oder die entsprechende Alkoxyvarianten oder auch ein Nitration darstellt, und Me ein Metall oder ein Metalloid, wie beispielsweise Si, Ti, Ce, Al, Zr, Y, B, Ge, W, Nb, In, Sb, Zn, Sn, Fe, Mn, Mg, V, Ni, Cu, Au, Ag oder Pt, bedeutet.

[0016] Als Lösungsmittel können organische Lösungsmittel, wie Alkohole, wie zum Beispiel Propanol, n-Butanol, iso-Propanol, und/oder Wasser eingesetzt werden.

[0017] Der Precursor kann mit einem Druck von 1 bis 10000 bar, bevorzugt von 2 bis 100 bar zugeführt werden.

[0018] Die Zerstäubung des Precursors kann mittels Ultraschallvernebler durchgeführt werden.

[0019] Die Temperatur kann mindestens 200 °C für amorphe Teilchen und kompakte Kugeln betragen.

[0020] Bei einer Temperatur von 1800 °C bis 2400 °C können feine Teilchen erzielt werden.

[0021] Ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass die Precursor nicht gasförmig, sondern flüssig in

die Brennkammer eingeführt werden können. Dabei kann durch mindestens eine Einstoffdüse bei Drücken bis zu 10000 bar ein sehr feines Tropfenspray (mittlere Tropfengröße je nach Druck in der Düse zwischen  $<1 - 500 \mu\text{m}$ ) erzeugt werden, welches dann verbrennt und dabei das Oxid als Feststoff erzeugt.

[0022] Weiterhin kann mindestens eine Zweistoffdüse bei Drücken bis zu 100 bar eingesetzt werden.

[0023] Die Tropfenerzeugung kann durch Verwendung einer oder mehrerer Zweistoffdüsen erfolgen, wobei das bei der Zweistoffzerstäubung eingesetzte Gas reaktiv oder inert sein kann.

[0024] Bei Verwendung einer Zweistoffdüse ergibt sich der Vorteil, dass die Tropfen mit einem Gasstrahl erzeugt werden. Dieser Gasstrahl kann Sauerstoff oder Stickstoff, oder andere reaktive Gase der Formel  $(\text{MeCl}_x)$ , wie zum Beispiel Siliziumtetrachlorid ( $\text{Me}$  entspricht einem Metall oder Metalloid),  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) enthalten. Dadurch kann eine sehr intensive Vermischung der Oxidationsmittel mit dem Precursor erreicht werden. Es ist auch eine zusätzliche Brennstoffzufuhr in unmittelbarer Umgebung der Tropfen möglich, falls der Precursor nicht reaktiv, beziehungsweise der Dampfdruck des Precursor nicht hoch genug ist, um eine schnelle Reaktion zu gewährleisten.

[0025] Durch die Verwendung von metallorganischen Precursoren in Lösungsmitteln können homogene Lösungsmittelgemische aus verschiedenen Verbindungen der Formel  $\text{MeR}$  (Precursor) in beliebigen Konzentrationsverhältnissen einfach hergestellt und bevorzugt in flüssiger Form einer Flamme zugeführt werden, um die entsprechenden chloridarmen pyrogenen Mischoxide zu erhalten. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden Mischoxide, die vorher wegen stark unterschiedlichem Verdampfungsverhalten der Rohstoffe schlecht, beziehungsweise nicht synthetisierbar waren, leicht zugänglich.

[0026] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass man den flüssigen Precursor nicht nur mit anderen flüssigen Precursoren mischen kann, sondern gegebenenfalls auch feine Partikel, wie zum Beispiel pyrogene Oxide, wie Aerosil, gefällte Kieselsäure, in dem Precursor dispergieren und dadurch bei der Reaktion ein Coating der in dem Precursor dispergierten Partikeln erhalten kann.

[0027] Die Umsetzung der Precursor zu den Oxiden kann bevorzugt in einer Knallgasflamme erfolgen. Außer Wasserstoff können weitere brennbare Gase, wie beispielsweise Methan, Propan, Ethan, eingesetzt werden.

[0028] Da die metallorganischen Precursoren selbst einen guten Brennstoff darstellen, ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens darin begründet, dass man auf die Stützflamme gänzlich verzichten und somit beispielsweise Wasserstoff als teuren Rohstoff einsparen kann.

[0029] Ferner ist durch Variation der Luftmenge (für die Verbrennung) und/oder durch Variation der Düsenparameter eine Einflussnahme auf die Oxideigenschaften, beispielsweise auf die BET-Oberfläche, möglich.

[0030] Die erfindungsgemässen chloridarmen, pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden können als Füllstoff, als Trägematerial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliematerial zum Polieren von Metall-, beziehungsweise Siliziumscheiben in der Elektronikindustrie (CMP-Anwendung), als keramischer Grundstoff, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie, als Farbpigment, als Wärmedämmmaterial, als Antiblocking-Mittel verwendet werden.

[0031] Die erfindungsgemäß verwendbare Brenneranordnung ist in der Figur 2 schematisch dargestellt.

### Beispiel 1

[0032] 1 l/h  $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$  als 74-%-ige Lösung in n-Propanol werden unter Stickstoffdruck mit Hilfe einer Düse in das Reaktionsrohr verstäubt. Hier brennt eine Knallgasflamme aus Wasserstoff und Luft. Die Temperatur 0,5 m unterhalb der Flamme beträgt 800 bis 1000 °C. Das  $\text{ZrO}_2$  wird in Filtern abgeschieden. Die Phasenanalyse ergibt als Hauptbestandteil monoklines  $\text{ZrO}_2$  mit sehr geringem Cl-Gehalt. Wie die Tabelle 1 zeigt, kann durch die Variation des Düsendurchmessers und der Zerstäuberluftmenge die BET-Oberfläche beeinflusst werden.

Tabelle 1

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Förderrate l/h	1	1	1
Temperatur °C	800 - 1000	800 - 1000	800 - 1000
V $\text{H}_2$ m <sup>3</sup> /h	1,5	1,5	1,5
V Zerstäubergas bar	2	7	14
V Luft m <sup>3</sup> /h	13,5	16	20
Düsendurchmesser mm	1	0,8	0,8

# EP 1 142 830 A1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
BET-Oberfläche m <sup>2</sup> /g	18	32	79
Farbe	weiß	weiß	weiß
Cl %	0,01	0,01	0,01
Stampfdichte g/l	154	154	
Phasenanalyse	Monoklin (Hauptbestandteil)		
	Tetragonal und kubisch (Nebenbestandteil)		
Trocknungsverlust %	0,5		
Glühverlust %	0,0		
pH-Wert	4,6		
ZrO <sub>2</sub> %	97,55	97,60	
HfO <sub>2</sub> %	2,14	2,14	

## Beispiel 2

[0033] Aluminiumnitrat als 3 %ige (Versuch 1) oder 7,5 %ige (Versuch 2) wässrige Lösung, beziehungsweise flüssiges Aluminiumtri-*sek*-butylat (Versuch 3 und 4) werden mit Hilfe von Druckluft und einer Düse (Durchmesser 0,8 mm), beziehungsweise bei Versuch 2 mit einem Zerstäuber (Durchmesser 1,1mm) in das Reaktionsrohr verstäubt. Hier brennt eine Knallgasflamme aus Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoffgemisch. Die Temperatur 0,5 m unterhalb der Flamme beträgt 250 bis 1250 °C. Das Aluminiumoxid wird in Filtern abgeschieden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Förderrate ml/h	320	230	100	120
Temperatur °C	650 - 250	700 - 1200	560 - 900	1150 - 1300
V H <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	0,6	1,5	0,9	1,6
V Zerstäubergas Trärgas bar	1,4	0	2-Stoff-Düse 0,8 mm Durchmesser 2,3	0
V Luft m <sup>3</sup> /h	1,0	2,2	2,8	2,1
BET m <sup>2</sup> /g	3,1	9	205	16
D 50 (Cilas)	1,52	24,7	3,47	4,52
Phase	100 % amorph	70 % alpha 30 % theta	16 % delta 84 % gamma	100 % alpha
TEM µm	Kompakte Kugeln 0,2 - 2	Kristallite bis 4 µm	0,005-0,0010	0,002-0,050
Cl-Gehalt %		0,018		

## Beispiel 3

[0034] Titan-bis-(ammoniumlactato)-dihydroxid ((CH<sub>3</sub>CH(O-)CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ti(OH)<sub>2</sub>) als 50 %ige wässrige Lösung wird mit Hilfe von Druckluft und einem Vernebler bei Versuch 1 bzw. bei Versuch 4 mit einer Zweistoffdüse in das Reaktionsrohr verstäubt. Bei Versuch 2 und 3 wird Titanoxysulfat (TiOSO<sub>4</sub> xH<sub>2</sub>O) als 5 %ige Lösung in iso-Propanol mit einem Vernebler in das Reaktionsrohr verstäubt. Hier brennt eine Knallgasflamme aus Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoffgemisch. Die Temperatur 0,5 m unterhalb der Flamme beträgt 740 bis 1150 °C. Das Titandioxid wird in Filtern abgeschieden. Die Daten sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Förderrate	200 ml/h	300 ml/h	310 ml/h	120 ml/h
Temperatur °C	740-1150	320-410	375-580	444-668
V H <sub>2</sub> m <sup>3</sup> /h	1.8	-	-	1.0
V Vernebler Trägergas bar	1.8	1.2	1.5	1.5
V Luft m <sup>3</sup> /h	1.3	-	-	3.5
BET m <sup>2</sup> /g	3.1	0.9	3.1	14
D 50 (Cilas)	0.92	4.09	1.20	1.5
Phase	100 % Rutil	100 % amorph	95 % amorph 5 % Anatas	77 % Anatas 23 % Rutil
TEM um	0.1 - 2		0.1 - 3	bis 1

## Patentansprüche

1. Nanoskalige pyrogen hergestellte Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine BET-Oberfläche zwischen 1 und 600 m<sup>2</sup>/g und einen Gesamtchloridgehalt von weniger als 0,05 Gew.-% aufweisen.
2. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen pyrogen hergestellten Oxiden und/oder Mischoxiden von Metallen und/oder Metalloiden gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man metallorganische und/oder metalloidgeorgische Stoffe, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, gegebenenfalls in einer Flamme, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in die Oxide umwandelt.
3. Verwendung der nanoskaligen pyrogen hergestellten Oxide und/oder Mischoxide von Metallen und/oder Metalloiden als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial zum Polieren von Metall- und/oder Siliziumscheiben in der Elektroindustrie (CMP-Anwendung), als keramischer Grundstoff, in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie, als Farbpigment, als Wärmedämmmaterial, als Antiblocking-Mittel.
4. Pyrogen hergestelltes Zirkonoxid mit einem Chlorid-Gehalt von weniger als 0,05 Gew.-%.
5. Pyrogen hergestelltes amorphes Aluminiumoxid.
6. Pyrogen hergestelltes alpha Aluminiumoxid.
7. Pyrogen hergestelltes Titandioxid mit Rutil-Struktur.
8. Pyrogen hergestelltes amorphes Titandioxid.
9. Verfahren gemäß Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** geeignete metallorganische und/oder metalloidgeorgische Verbindungen in flüssiger Form als sehr fein verteiltes Spray einem Hochtemperatur-Reaktionsraum zugeführt werden, in dem Hochtemperatur-Reaktionsraum, der vorzugsweise als geschlossenes Strömungsrohr ausgebildet ist, bei Temperaturen oberhalb von 200 °C die Partikelbildung erfolgt, wobei als Trägergas dem Hochtemperatur-Reaktionsraum inerte oder reaktive Gase zusätzlich zugeführt werden und die Gewinnung der Pulver durch bekannte Methoden der Gas-Feststofftrennung mittels Filter, Zyklon, Wäscher oder anderen geeigneten Abscheidern erfolgt.
10. Verfahren gemäss Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Edukte metalloidge- und/oder metallorganische Reinstoffe sind oder beliebige Mischungen derselben darstellen oder als Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder als wässrige Lösung zum Einsatz kommen.

11. Verfahren gemäss Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfenerzeugung durch Verwendung mindestens einer Einstoffdüse mit Drücken bis zu 10000 bar erfolgt.

12. Verfahren gemäss Anspruch 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tropfenerzeugung durch Verwendung einer oder mehrerer Zweistoffdüsen erfolgt, wobei das bei der Zweistoffzerstäubung eingesetzte Gas reaktiv oder inert sein kann.

10

15

20

25

30

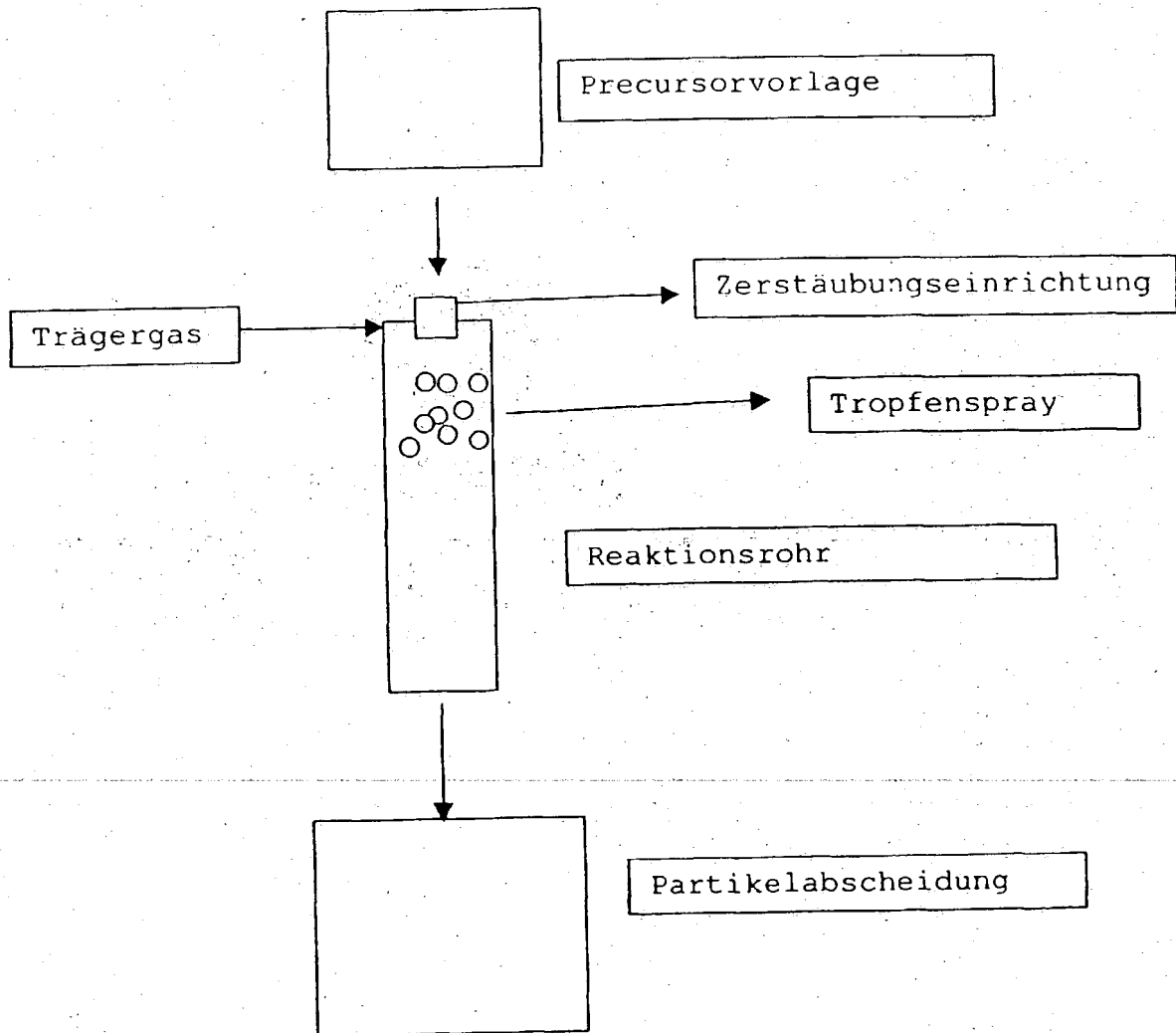
35

40

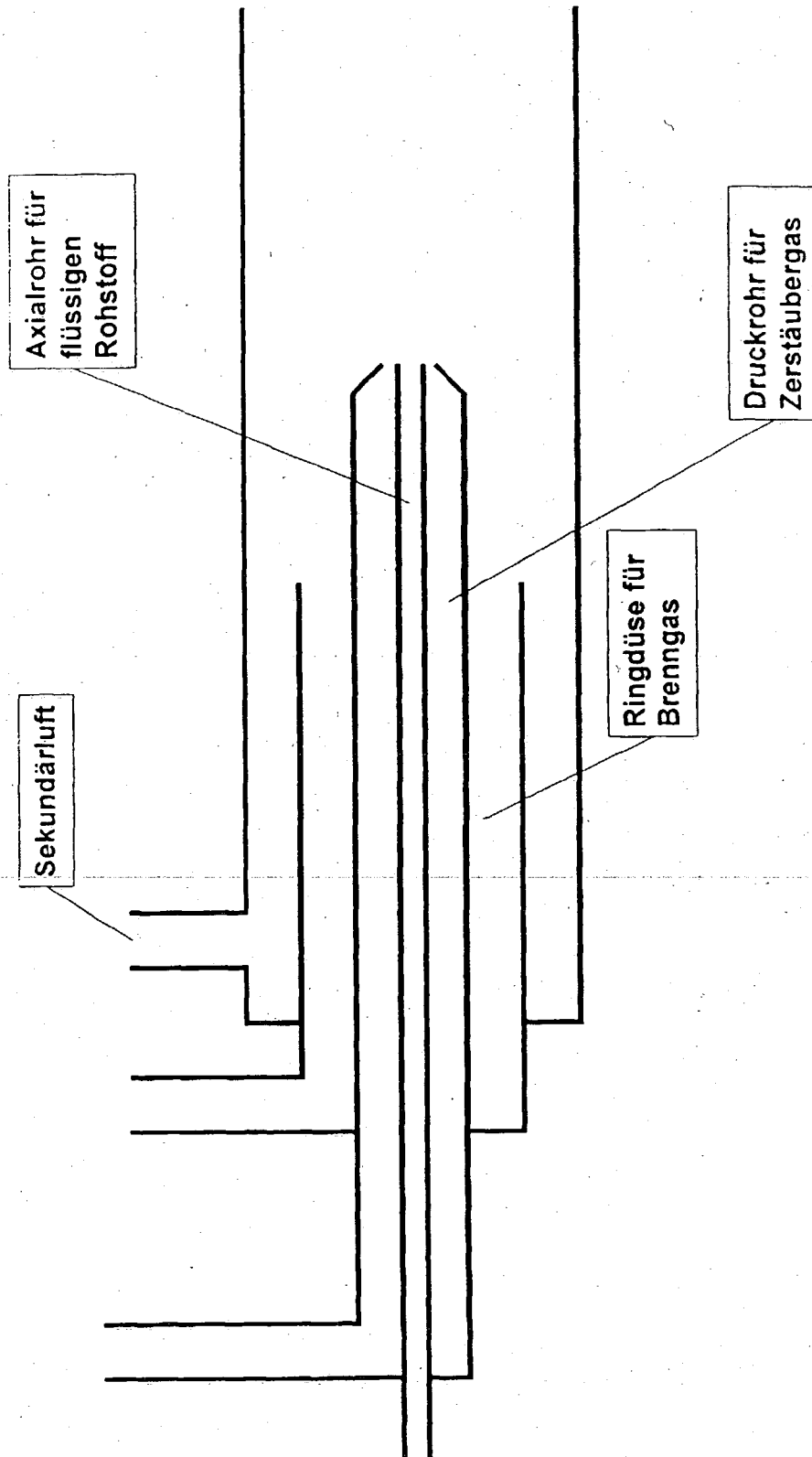
45

50

55



Figur 1



Figur 2





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 7237

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kurzbeschreibung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EVEREST D A ET AL: "PREPARATION OF ULTRAFINE ALUMINA POWDERS BY PLASMA EVAPORATION" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, GB, CHAPMAN AND HALL LTD, Bd. 6, 1971, Seiten 218-224, XP000575150 ISSN: 0022-2461 * das ganze Dokument *	1,3	C01B13/34 C01G25/02 C01G23/07 C01F7/30
X	US 5 672 230 A (PARK HEUNG-SOO ET AL) 30. September 1997 (1997-09-30) * Ansprüche; Beispiele 6,7 *	1,3	
A		2	
X	US 5 958 361 A (TREADWELL DAVID R ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) * das ganze Dokument *	2-4,9-12	
X	WO 94 26657 A (PHYSICAL SCIENCES INC.; UNIV BROWN RES FOUND (US)) 24. November 1994 (1994-11-24) * das ganze Dokument *	2,4,9,12	
A	US 5 911 967 A (RUTHNER MICHAEL J) 15. Juni 1999 (1999-06-15)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C01B C01G C01F
A	EP 0 609 533 A (DEGUSSA) 10. August 1994 (1994-08-10)		
X	US 5 061 474 A (KLEINSCHMIT PETER ET AL) 29. Oktober 1991 (1991-10-29) * Anspruch 4 *	5	
X	EP 0 395 925 A (DEGUSSA) 7. November 1990 (1990-11-07) * das ganze Dokument *	6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	20. November 2000	Zalm, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches  
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 7237

### GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthält bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt

### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 7237

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 355 481 A (DEGUSSA) 28. Februar 1990 (1990-02-28) * das ganze Dokument *	6	
X	US 3 725 526 A (PIERI G ET AL) 3. April 1973 (1973-04-03) * Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 10 *	7	
X	US 5 204 083 A (MAGYAR JOHN C ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) * das ganze Dokument *	7	
X	GB 791 657 A (BRITISH TITAN PRODUCTS COMPANY) * das ganze Dokument *	7	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199433 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1994-269333 XP002153250 & JP 06 199633 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 19. Juli 1994 (1994-07-19) * Zusammenfassung *	8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198933 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 1989-237675 XP002153251 & JP 01 172296 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 7. Juli 1989 (1989-07-07) * Zusammenfassung *	8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. November 2000	Prüfer Zalm, W
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überschneidendes Dokument</p>			



Europäisches  
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 7237

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4,9-12

Nanoskalige Oxidpulver mit niedrigem Gesamtchloridgehalt,  
Verfahren zur deren Herstellung und ihre Verwendung

2. Ansprüche: 5,6

Pyrogen hergestelltes Aluminiumoxid

3. Ansprüche: 7,8

Pyrogen hergestelltes Titandioxid

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7237

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obgenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5672230 A	30-09-1997	JP 8306654 A	22-11-1996
US 5958361 A	28-09-1999	US 5614596 A	25-03-1997
		US 5418298 A	23-05-1995
		AU 6446294 A	11-10-1994
		WO 9421712 A	29-09-1994
WO 9426657 A	24-11-1994	US 5447708 A	05-09-1995
		AU 6909694 A	12-12-1994
		CA 2160367 A	24-11-1994
		DE 69402416 D	07-05-1997
		DE 69402416 T	27-11-1997
		EP 0697995 A	28-02-1996
		JP 8510203 T	29-10-1996
		US 5599511 A	04-02-1997
US 5911967 A	15-06-1999	EP 0850881 A	01-07-1998
		CA 2226428 A	27-06-1998
EP 0609533 A	10-08-1994	DE 4302896 A	04-08-1994
		AU 673215 B	31-10-1996
		AU 5483394 A	04-08-1994
		DE 59301962 D	25-04-1996
		JP 2749508 B	13-05-1998
		JP 6279026 A	04-10-1994
US 5061474 A	29-10-1991	DE 3838675 A	17-05-1990
		DE 58901691 D	23-07-1992
		EP 0369122 A	23-05-1990
		JP 2188423 A	24-07-1990
EP 0395925 A	07-11-1990	DE 4009299 A	25-10-1990
		DD 293799 A	12-09-1991
		JP 3080106 A	04-04-1991
EP 0355481 A	28-02-1990	DE 3827898 A	22-02-1990
		JP 2111626 A	24-04-1990
US 3725526 A	03-04-1973	BE 755089 A	22-02-1971
		CA 947948 A	28-05-1974
		DE 2041150 A	04-03-1971
		ES 382856 A	16-04-1973
		FI 50961 B	31-05-1976
		FR 2058990 A	28-05-1971
		GB 1303894 A	24-01-1973
		JP 49014639 B	09-04-1974

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7237

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 20-11-2000.  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(eri) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3725526 A		NL 7012136 A	23-02-1971
		NO 130311 B	12-08-1974
		YU 210570 A	25-02-1982
		ZA 7005683 A	28-04-1971
US 5204083 A	20-04-1993	AT 94153 T	15-09-1993
		AU 612862 B	18-07-1991
		AU 3744989 A	12-12-1989
		BR 8907446 A	21-05-1991
		CA 1329966 A	07-06-1994
		CN 1037876 A, B	13-12-1989
		DE 68909044 D	14-10-1993
		DE 68909044 T	05-01-1994
		EP 0416015 A	13-03-1991
		ES 2011190 A	16-12-1989
		FI 96306 B	29-02-1996
		IN 171911 A	06-02-1993
		JP 6060018 B	10-08-1994
		JP 3504373 T	26-09-1991
		KR 9701826 B	17-02-1997
		MX 170702 B	08-09-1993
		NO 301470 B	03-11-1997
		PH 26327 A	29-04-1992
		RU 2049099 C	27-11-1995
		WO 8911450 A	30-11-1989
		ZA 8808738 A	25-07-1990
GB 791657 A		KEINE	
JP 6199633 A	19-07-1994	KEINE	
JP 1172296 A	07-07-1989	KEINE	